Die
Methylenderivate des *d*-Menthons

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

AUGUST W. GUBLER

aus **Grenchen** (Kt. Solothurn)

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE

1925

Die
Methylenderivate des d-Menthons

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

AUGUST W. GUBLER

aus **Grenchen** (Kt. Solothurn)

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE

1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fichter.

Basel, den 17. Juni 1924.

Prof. Dr. F. Zschokke
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemisch-organischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für die während der Ausführung stets gütig gewährten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Basel, Mai 1924.

Reduktionsprodukte des Oxymethylenmenthons

und

Reaktionen des Methylenmenthons.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0088

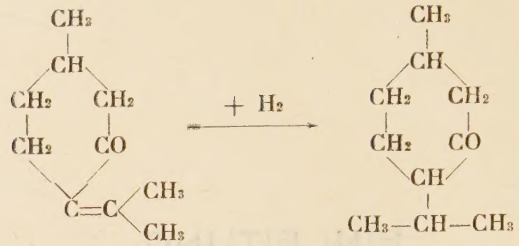
EINLEITUNG

Menthon wurde nach der ältesten Methode von Beckmann[1]) aus Menthol durch Oxydation mit Kaliumdichromat dargestellt. Herbert Drake Law[2]) ging als erster an die elektrolytische Reduktion von Pulegon in saurer Lösung unter Anwendung von Bleikathoden und ebenfalls unter Verwendung von katalytischem Kupfer[3]). A. Skita und H. Ritter[4]) hingegen reduzierten Pulegon mit Palladium und Wasserstoff und erhielten ziemlich gute Ausbeuten an Menthon. Jpatiew[5]) und G. Balatschinsky stellten Menthon dar, indem sie Pulegon mit Nickeloxyd und Wasserstoff in den Jpatiew'schen Apparat für hohe Drucke brachten und Wasserstoff hineinpressten.

Für unsere Versuche standen uns grössere Mengen von Pulegon zur Verfügung, und da in unserem Laboratorium mit Nickelkatalysator ausgiebig und erfolgreich gearbeitet wurde, so reduzierten wir Pulegon in alkoholischer Lösung mit Nickel und Wasserstoff.

---

[1]) Beilstein III. 478. 1896.
[2]) C. 1912 II. 1100.
[3]) C. 1912 II. 2052.
[4]) B. 43. 3395. 1910.
[5]) B. 44. 3463. 1911.



Die Reduktion ging sehr schnell und verlief quantitativ. Innerhalb von 2—3 Stunden konnten bequem 240 gr. Pulegon unter Verwendung von 350 gr. Katalysator reduziert werden. Selbstverständlich verläuft die Reduktion von noch grösseren Mengen in der gleichen Zeit, nur muss dann eben proportional mehr Katalysator zugegeben werden. Dieses Verfahren erwies sich als sehr billig, da die gleiche Menge Katalysator unzählige Male gebraucht werden konnte und die Reduktion immer gleich gut verlief. Der Alkohol, der dabei verwendet wurde, konnte zurückgewonnen werden und zu weiteren Reduktionen benützt werden. Menthon zeigte sich als sehr heikler Körper, indem es bei den geringsten Reaktionen, bei denen saure oder alkalische Agenzien angewendet wurden, teilweise racemisiert wurde. Unser Menthon, das nach obiger Weise dargestellt wurde zeigte folgende Drehung.

$$[\alpha]\ D = +\ 24.66^0$$

Das über das Semicarbazon gereinigte und

1. Mit Oxalsäure gespaltene Menthon zeigte:

$$[\alpha]\ D = +\ 6.06^0$$

2. Mit Phtalsäure gespaltene Menthon zeigte:

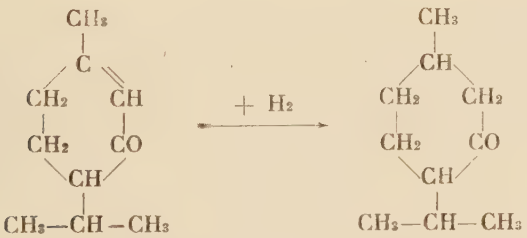
$$[\alpha]\ D = +\ 13.82^0$$

Das Menthon das bei der Oxymethylenmenthonfabrikation zurückgewonnen wurde hatte noch eine Drehung von:

$$[\alpha]\ D = +\ 11.79^0$$

Nach diesen Vorversuchen zeigte es sich deutlich, dass diese Arbeit nur vom chemischen Standpunkte aus Interesse hatte.

Die Reduktion von Piperiton (einem partiell hydrierten Menthon) verlief noch besser und schneller, als diejenige von Pulegon. Auch hier konnte derselbe Nickelkatalysator diverse Male verwendet werden, ohne die geringste Abnahme an der Hydrierungsschnelligkeit konstatieren zu können. Da das Piperiton im Preise bedeutend billiger ist, als Pulegon, so wäre es für mich viel ökonomischer gewesen für die vorliegende Arbeit ausschliesslich Piperiton zu verwenden. Leider wurde dies durch den Umstand verzögert und teilweise unmöglich gemacht, dass Piperiton nur von Australien bezogen werden konnte und der Transport so lange ging, dass es für meine Arbeit schon zu spät gekommen ist. Es wurden dennoch einige Versuche mit Piperiton ausgeführt.



Das Piperiton, das wir zu unseren Versuchen benutzt hatten war beinahe racemisch:

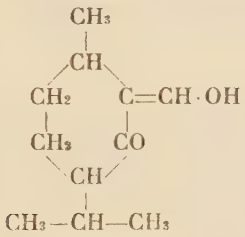
$$[\alpha]\ D = \quad 0.55^{0}$$

und gab ein Menthon vom

Sdep. 89^{0}

Oxymethylenmenthon.

Bishop, Claisen und Sinclair[1]) stellten Oxymethylenmenthon dar:



durch Einwirken von Amylformiat auf Natriummenthon. Das Natrium-Menthon erhielten sie aus Menthon und Natrium. Der dabei sich entwickelnde Wasserstoff reduziert jedoch einen Teil des Menthons zu Menthol, so dass ungefähr nur die Hälfte des Menthons zu Oxymethylenmenthon umgesetzt wurde.

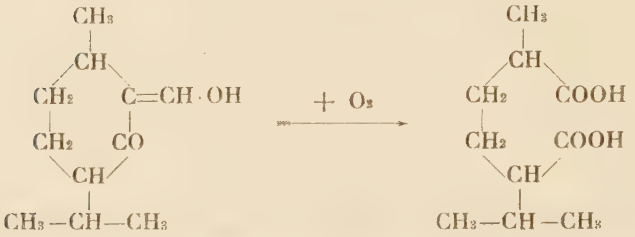
Diese schädliche Reaktion wird umgangen, wenn man Natriummenthon aus Menthon und Natriumamid darstellt. Der durch Natrium ersetzte Wasserstoff bildet dann mit dem frei werdenden Amidradikal Ammoniakgas, und dieses entweicht als solches. Die besten Ausbeuten werden erzielt, wenn man die Reaktion in absolutem Benzol ausführt. Das wesentliche bei dieser abgeänderten Synthese war für mich, dass ich das nicht in Reaktion getretene Menthon wieder zurückgewinnen und zu neuen Synthesen verwenden

[1]) A. 281. 395. 1894.

konnte. Es wurde dazu noch die Ausbeute verbessert. Die obigen Autoren bekamen im günstigsten Falle eine solche von 50%, währenddem wir regelmässig eine solche von 60—65% erhielten. Wir konnten ausserdem beobachten, dass die Ausbeuten besser waren, wenn das Menthon kurz vor Beginn der Reaktion destilliert wurde.

Zur Untersuchung der Oxydationsprodukte des Oxymethylenmenthons wurde daselbe ozonisiert und es entstand in fast theoretischer Ausbeute die:

a-Isopropyl n-adipinsäure



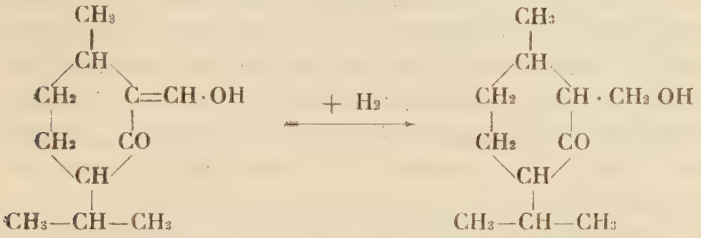
in dem der Ring aufgesprengt wurde und die Oxydation bis zur Dicarbonsäure ging. Die Ansicht hingegen, dass es möglich sei bei der Oxydation von Oxymethylenmenthon mit Chromsäure zum Buccocampher oder Diosphenol[1]) zu gelangen, erwies sich als trügerisch, indem bei der Oxydation in Eisessig unter Eiskühlung zum grössten Teile nur verharzte Produkte erhalten wurden. Ebenso negativ verliefen die Oxydationen mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Benzoylsuperoxyd und mit Merkuriacetat.

Dagegen wurde aus dem Oxymethlenmenthon glatt das Semicarbazon erhalten, das aus alkoholischer Lösung in weissen Nadeln auskristallisiert.

[1]) C. 1914 I. 976 und B. 39. 1159. 1906.

Menthylcarbinol.

Die Reduktion von Oxymethlenmenthon zu Menthylcarbinol nach der Gleichung:

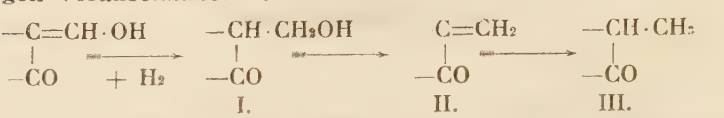


lässt sich ohne weiteres bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur einzig und allein im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von pyrophorem Nickel als Katalysator und unter kontinuierlichem Schütteln ausführen. Die Reduktion verläuft viel langsamer als die vorhergehenden und man kann denselben Nickelkatalysator nur 2 mal verwenden. Es zeigte sich praktisch, dass bei einer Wasserstoffaufnahme von 80% —90% der theoretischen Menge, die Reduktion beendet war. Ackermann[1]) hat bei der Reduktion des Oxymethylencamphers diese Tatsache in seiner Arbeit eingehender studiert und erklärt.

Andere Oxymethylenverbindungen wurden wie Kötz und Schaeffer[2]) berichten, reduziert nach dem Verfahren von Paal und Skita mit Palladium oder Platin als Katalysatoren, doch ergaben sich jedoch stets Methylketone. Der intermediär entstehende Ketoalkohol I. spaltet sofort Wasser ab unter Bildung von Methylenmenthon II., welches gleich weiter reduziert

[1]) H. Ch. A. 2. 205. 1919.
[2]) B. 45. 1952. 1902 und J. P. Chem. 88. 604. 1913.

wird zu Methylketon III, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen.

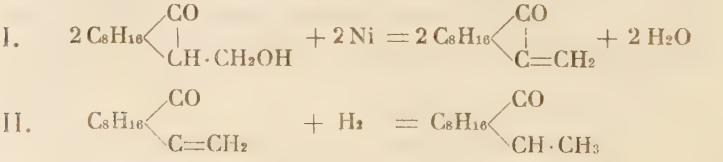


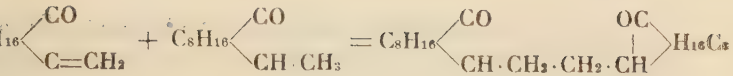
Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir die Reduktion des Oxymethylenmenthons mit Nickelkatalysator ausgeführt, die vollständig in der gewünschten Richtung gelang, indem dabei der Ketoalkohol, das Menthylcarbinol entstand. Es gelang uns jedoch nicht das Carbinol über die Chlorcalciumverbindung zu reinigen, da Wasser abgespalten wurde, die zum Methylenmenthon führte.

Als Nebenprodukt bei der Hydrierung erhielten wir Methylen-und Methylmenthon, die unter der Wasserabspaltenden Wirkung des Nickels entstehen. Wie im experimentellen Teil ausführlicher berichtet wird, kam es beim Destillieren des Rohcarbinols unter vermindertem Druck vor, dass Spuren von Nickel eine Wasserabspaltung herbeiführten, und bei der hohen Temperatur und der reduzierenden Wirkung des Nickels das Dimenthylaethan entstand.

Für diese seltsame Reaktion sind zwei Erklärungen möglich:

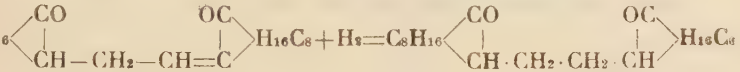
1. Die erste Phase besteht darin, dass aus 2 Mol. Menthylcarbinol 2 Mol. Wasser abgespalten werden, das Nickel entwickelt mit dem Wasser Wasserstoff und dieser reduziert (II. Phase) 1 Mol. Methylenmenthon zu Methylmenthon. Dann lagert sich 1 Mol. Methylmenthon (III. Phase) an ein Mol. Methylenmenthon an und es entsteht: Dimenthylaethan.



III. 

2. Es ist noch eine 2. Formulierung möglich, nach welcher zuerst 2 Mol. Methylenmenthon sich aneinander lagern (IV. Phase) worauf dann erst (V. Phase) Hydrierung der doppelten Bindung erfolgt.

IV.

V. 

Es sind beide Formulierungen möglich, denn wie im praktischen Teil gezeigt wird, entsteht Dimenthylaethan sowohl aus Menthylcarbinol durch Erhitzen mit Natrium, als auch aus Methylenmenthon mit Natrium in wässriger Benzollösung.

Bei all diesen Versuchen entstanden immer 2 isomere Körper nebeneinander, die durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert wurden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um sterische Isomerie.

Um das Carbinol näher zu charakterisieren wurden verschiedene Ester dargestellt. Acetyl- und Formylester wurden in herzlich schlechter Ausbeute erhalten. Dies war ja nicht ganz unerwartet, wenn man gesehen hat, wie leicht das Carbinol zur Wasserabspaltung hinneigt, und besonders da man Ameisensäure und Essigsäureanhydrid als gute, wasserabspaltende Mittel kennt.

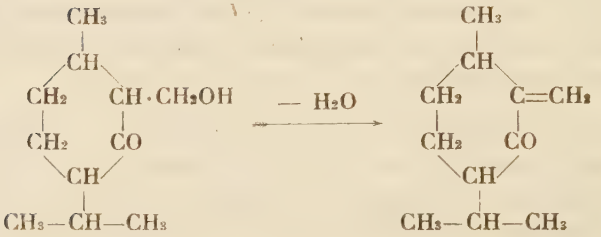
Bei der Darstellung des Benzoesäureesters wurde dieser in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Hingegen war die von p-Nitrobenzoesäureester so schlecht, dass von der Reduktion zum eventuel pharmakologisch wirkenden p-Aminobenzoesäureester abgesehen werden musste.

Es war uns ebenfalls unmöglich Chlor- und Bromwasserstoffester rein darzustellen, wegen der grossen Zersetzlichkeit der beiden Ester.

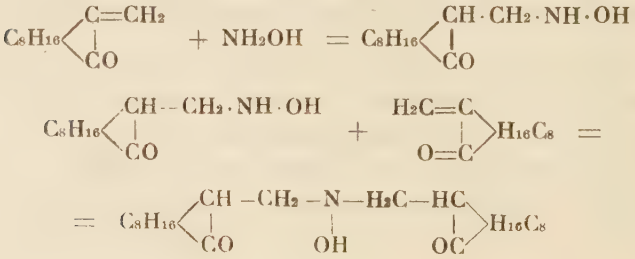
Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden und die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab keine fassbaren Produkte, obwohl als Oxydationsprodukt Buccocampher erwartet wurde.

Am besten und raschesten geschieht die Wasserabspaltung aus dem Carbinol mit 75% Schwefelsäure nach folgender Gleichung, sie führt zum:

Methylenmenthon.



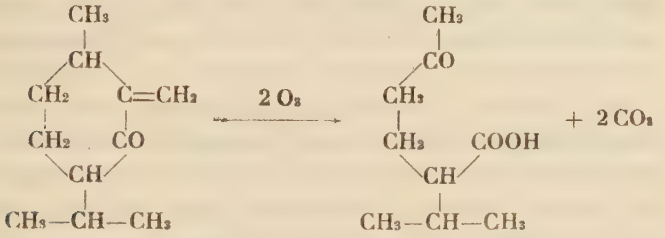
Die Vermutung, die Reaktion zwischen Methylenmenthon und Hydroxylamin würde in dem Sinne vor sich gehen, dass sich Hydroxylamin infolge der grossen Reaktionsfähigkeit von Methylencampher direkt an die Doppelbindung anlagern werde unter Bildung des Di(methylmenthon)-Hydroxylamins hat



sich nicht bestätigt. Methylenmenthon erwies sich als ganz reaktionsträge und bei allen Versuchen in dieser Richtung wurde nur Methylenmenthon zurückerhalten.

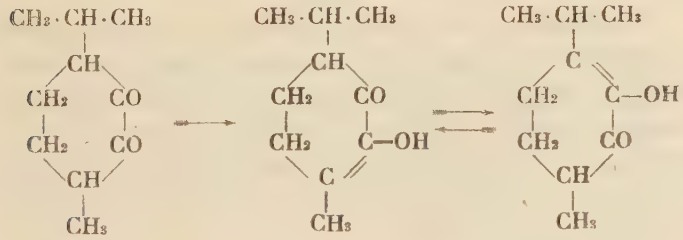
Ebenso misslang der Versuch zur Darstellung des Semicarbazons. Bei der Ozonisation des Methylenmenthons erhielten wir glatt die:

a - Isopropyl - acetyl - buttersäure



die bereits von F. W. Semmler u. Mc. Kenzie[1]) durch Ozonisation des Buccocamphers erhalten wurde.

Ein ganz merkwürdiges und unerwartetes Resultat gab die Oxydation von Methylenmenthon mit Chromsäure in Eisessiglösung unter Zugabe von ganz wenig Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure zum Lösen der Chromsäure. Was wir hier in erster Linie erwarteten, war die Bildung eines a-Diketons. Dieser Körper ist bereits bekannt, es ist der von verschiedenen Forschern genau untersuchte Buccocampher oder Diosphenol[2]) (nach dem genus Diosma das vielfach synonym mit Barosma ist).



[1]) und [2]) B. 39. I. 1164. 1906.

Buccocampher wird aus einem ätherischen Oele gewonnen, das seinerseits aus verschiedenen Arten des genus Barosma hergestellt wird. Die Blätter dieser Pflanze werden Buccoblätter genannt und finden bei den Eingeborenen medizinische Verwendung.

F. W. Semmler u. Mc. Kenzie[1]) stellten den Körper dar, indem sie Oxymethylenmenthon mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydierten. Sie erhielten so ein Diketon und da sie mit sauren Reduktionsmitteln arbeiteten, wurde die Enolform des Buccocamphers invertiert. Die Invertierung liess sich durch saure oder alkalische Lösungsmittel vollenden. Die Autoren erhielten ein Produkt vom Sde. 105°—110° bei 14 mm. das in der Vorlage erstarrte und einen Schmelzpunkt von 84° zeigte. Die geringsten Spuren des synthetischen Produktes mit Eisenchlorid zusammengebracht, gaben eine intensive Farbenreaktion. Es gelang den Forschern nicht ein Semicarbazon zu erhalten. Dagegen konnten sie ein Oxim vom Smp. 125° darstellen.

Guido Cusmano[2]) erhielt den Buccocampher durch Schütteln von Dibrommenthon bei gewöhnlicher Temperatur mit 2,5% Kalilauge.

Wallach[3]) fand eine neue Synthese des Diosphenol aus Menthenon und dem Carvenon durch Oxydation mit 1-2% Permanganatlösung. Es gelang ihm ausserdem ein Dioxim vom Smp. 197° darzustellen.

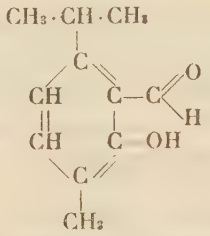
Wir erhielten bei dieser Oxydation tatsächlich einen neuen Körper, leider in sehr schlechter Ausbeute, indem die Hauptmenge an Methylenmenthon wieder zurückgewonnen wurde. Die eben erwähnte Verbindung war nicht identisch mit Buccocampher. Die Verbindung ist

[1]) B. 39. I. 1164. 1906.
[2]) C. 1914. I. 976.
[3]) A. 437. 148. 1924.

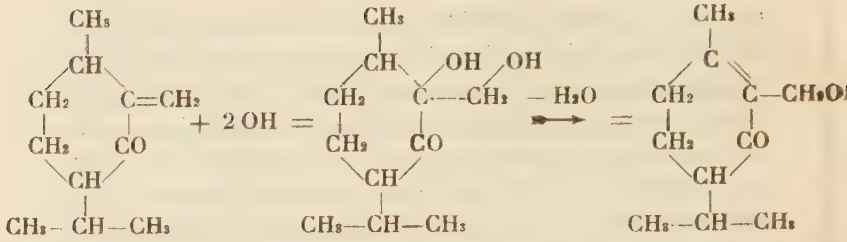
ein lebhaft orange gefärbtes Oel von starkem eigentümlichen Geruch, ist in Alkali unlöslich und gibt keine Eisenchloridreaktion. Der neue Körper gibt alle Reaktionen eines Aldehydes, liefert ein Monosemicarbazon und ein Monoxim, beide von intensiv gelber Farbe. Er ist in Natriumbisulfit löslich und reduziert sowohl Fehling'sche Lösung als auch ammoniakalische Silbernitratlösung. Eine grosse Reihe von Analysen, des Körpers selbst, als auch seiner Derivate stimmte immer auf die Formel:

$$C_{11}H_{16}O_2$$

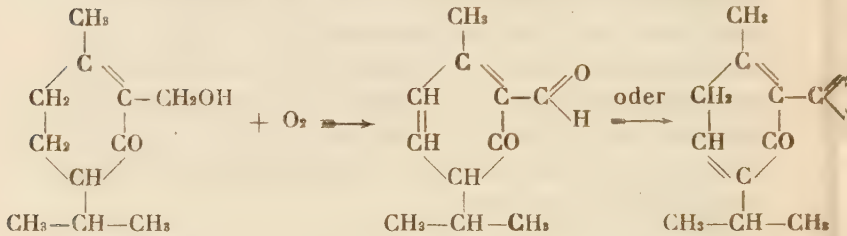
Das zweite Sauerstoffatom kann das einer Ketogruppe sein, denn die Erfahrungen, die mit dem Buccocampher gemacht wurden, zeigen, dass dieser nicht enolisiert wird und nicht mit Semicarbazid reagiert. Wir nehmen also an, dass wir es mit einem Ketoaldehyd zu tun haben, denn wäre es ein tautomerer Oxyaldehyd, so wäre es der p-Methyl-isopropyl-salicylaldehyd und würde die Eisenchloridreaktion geben und löslich in Alkali sein.



Die schwierigste Frage war die nach dem Verbleib der beiden Wasserstoffatome. Alle unsere Analysen zeigten, dass bei der Oxydation 4 Wasserstoffatome weggenomm wurden. Um zu versuchen zu einem Formelbild des Körpers zu gelangen, nehmen wir folgendes an:



Zunächst werden wahrscheinlich *2* Hydroxylgruppen angelagert, dann erfolgt eine Wasserabspaltung zum ungesättigten Alkohol, der durch weitere Oxydation in den ungesättigten Aldehyd übergeht. Dann werden noch irgendwo im Kern *2* weitere Wasserstoffatome wegoxydiert. Wir kommen zu folgenden Formeln:



Leider war eine Bestimmung der genauen Konstitutionsformel ausgeschlossen, da uns nur eine kleine Menge dieses schwer zugänglichen Körpers zur Verfügung stand. Wir können also obige Formel nur mit dem grössten Vorbehalte geben.

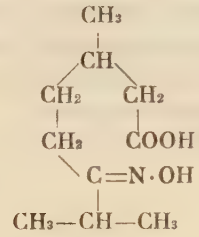
Als Kontrollbeweis sollte der Aldehyd nach der Wallach'schen Methode[1]) durch Oxydation der Methylenverbindung mit Permanganat zum Glycol und nachherigem Verkochen mit Säure dargestellt werden, was uns jedoch nicht gelungen ist.

Auf der Suche nach einer guten Darstellungsweise für das o-Diketon wurde versucht die Isonitrosoverbin-

[1]) A. 347. 326. 1906.

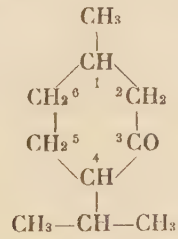
dung des Menthons herzustellen, indem wir die Baeyersche Arbeit[1]) aufgriffen. Baeyer behauptet zwar mit Natrium oder Natriumalkoholat bei Gegenwart von Amylnitrit keine fassbaren Produkte erhalten zu haben.

Wir stellten die Natriumverbindung des Menthons mit Natriumamid dar und liessen darauf unter Kühlung Amylnitrit zutropfen. Nach dieser Methode erhielten wir denselben Körper, den Baeyer aus Menthon, Amylnitrit und con. Salzsäure bekam, und dem er folgende Struktur gab:



Es ist eine Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure. Durch Verkochen mit verdünnter Salzsäure wurde die Ketosäure erhalten und von dieser das Semicarbazon dargestellt.

Es wurde also ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt, während gleichzeitig eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfand.



Zwei Gruppen von Wasserstoffatomen scheinen durch die Nachbarschaft der Ketogruppe gelockert, näm-

[1]) B. 27. II. 1912.

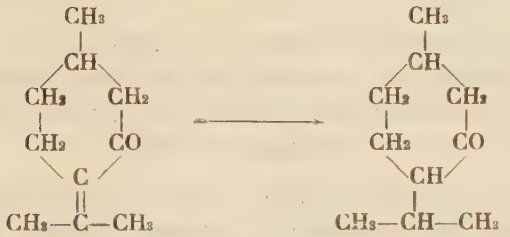
lich erstens die beiden secundären Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms 2 und zweitens das tertiäre Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 4.

Die Möglichkeit zu einem Nitrosoketon zu gelangen würde darauf beruhen, dass das secundäre Wasserstoffatom leichter ersetzbar wäre, als das tertiäre. In Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall, was offenbar der Wirkung der Isopropylgruppe zuzuschreiben ist, und es bildet sich das tertiäre Nitrosomenthon, das aber nicht intact bleibt, sondern es erleidet sofort unter Wasseraufnahme eine Sprengung, indem sich das Kohlenstoffatom 3 von dem quartär gebundenen Kohlenstoffatom 4 loslöst. Es entsteht so aus dem Nitrosomenthon eine Oximidocarbonsäure.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. **Ausgangsprodukte.**

1. Menthon aus Pulegon.



Für unser Laboratorium war es in der Folge gegeben, dass versucht wurde Menthon unter Verwendung von Nickelkatalysator aus Pulegon und Piperiton herzustellen. K. Glenz[1]) stellte als erster Menthon so dar in fast quantitativer Ausbeute. So war für dise Arbeit der Weg der Darstellung des Ausgangsmaterials gezeichnet.

Wir wandten ein Pulegon mit folgenden Konstanten an:

$d_{20} = 0.9323$ $\qquad$ $[\alpha]D = +\ 21.15^0$

Sdep. 11 mm. $= 98^0$

---

[1]) Diss. Basel. 1924.

Zur Reinigung desselben wurde die Bisulfitverbindung dargestellt[1]).

200 cmm. Pulgeon werden mit 400 cmm. Bisulfitlösung und 120 cmm. Alkohol 3 Tage stehen gelassen, und um die Kristallbildung zu beschleunigen 6 Tage auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Es wird noch 2 weitere Tage stehen gelassen, bis die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt ist, dann wird abgenutscht und gut mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Die Bisulfitverbindung wird mit Kalilauge zersetzt und bis zur vollständigen Zersetzung auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert und der Kolbenrückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Sdep. bei 11 mm. = 98^0

$[\alpha]$ D = + 21.13^0 d_{20} = 0.9324^0

Diese Angaben zeigten uns deutlich, dass das käufliche Pulegon ganz rein war und dass eine weitere Reinigung nicht mehr nötig wurde. Bei der Reduktion des Pulegons verfuhr ich folgendermassen:

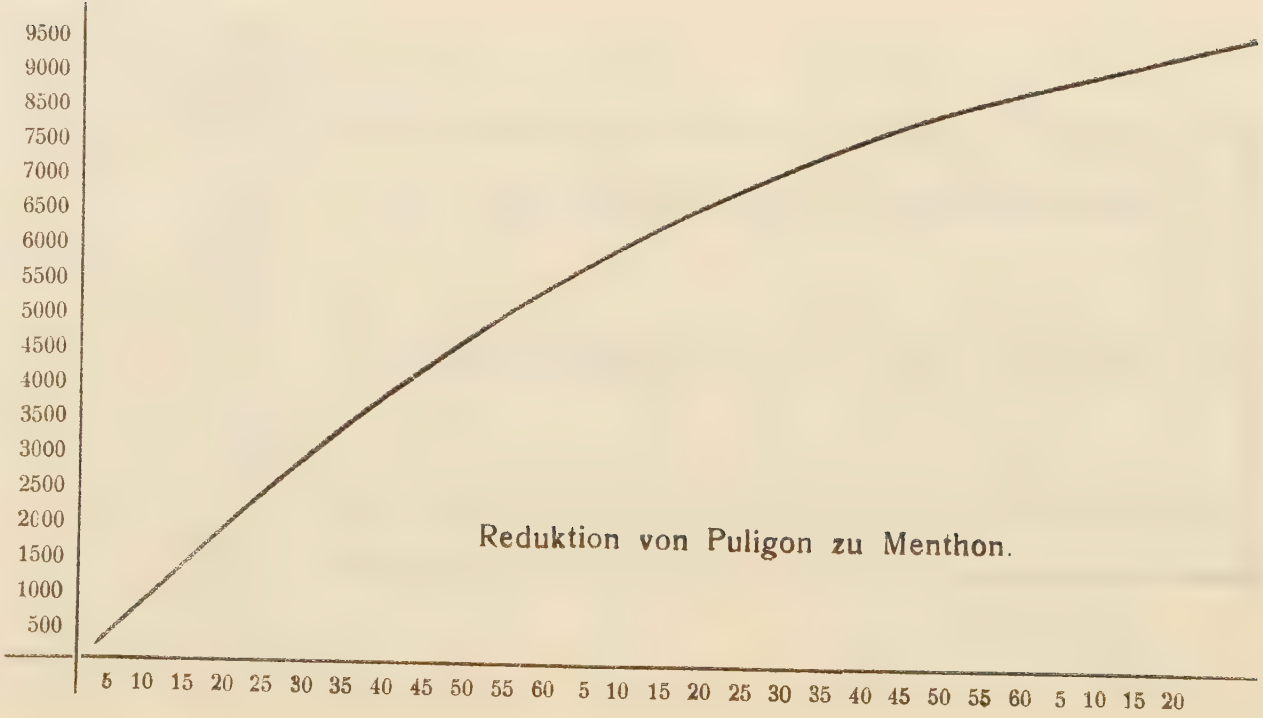
60 gr. Pulegon wurden in einer Hydrierflasche mit 400 cmm. 98% Alkohol und 250 cmm. Wasser versetzt, so dass eine ganz klare Lösung entstand. Die Luft in der Flasche wurde durch Kohlensäure verdrängt und erst jetzt wurden 100 gr. Nickelkatalysator zugegeben. Die Flasche wurde dann luftdicht abgeschlossen und die Kohlensäure durch Wasserstoff verdrängt und hydriert. In 2—3 Stunden war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Folgende Tabelle und Zeichnung zeigen den Reaktionsverlauf an.

---

[1]) B. 28. I. 652. 1895.

Zeit	Volumen	in cm_3
14^{45}	0	980
14^{50}	980	900
14^{55}	1880	840
15^{00}	2720	750
15^{05}	3470	690
15^{10}	4160	630
15^{15}	4790	580
15^{20}	5370	530
15^{25}	5900	490
15^{30}	6390	440
15^{35}	6830	410
15^{40}	7240	370
15^{45}	7610	320
15^{50}	7930	290
15^{55}	8220	250
16^{00}	8470	220
16^{05}	8690	190
16^{10}	8880	160
16^{15}	9040	130
16^{20}	9170	100
16^{25}	9270	70
16^{30}	9340	40
16^{35}	9380	30
16^{40}	9410	20
16^{45}	9430	10
16^{50}	9440	10
16^{55}	9450	10
17^{00}	9460	

Das Reaktionsprodukt wurde in einen Kolben gegossen und der Alkohol mit Wasserdampf überdestilliert. Da auch Spuren von Menthon mitgerissen werden, so wurde das Gemisch unter Anwendung einer langen Kolonne sorgfältig getrennt. Der Kolbenrückstand wurde erkalten gelassen und die überstehende Flüssigkeit vom Katalysator auf der Nutsche getrennt. Der letztere wurde öfters mit Aether übergossen, um die letzten



Reduktion von Puligon zu Menthon.

Spuren von Menthon noch aus dem porösen Gemisch herauszuholen. Die wässrigen Teile wurden miteinander vereinigt und 3 mal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether auf dem Wasserbad sorgfältig abdestilliert. Unter vermindertem Drucke destilliert, hatte unser Menthon einen Siedepunkt von

89^0 bei 11 mm.

Die Ausbeute ist theoretisch.

$$[\alpha]\,D = + 24.66^0$$

Es war nun die Befürchtung naheliegend, dass unser Menthon nicht rein sei, indem entweder ein Teil zu Menthol reduziert worden sei oder die Reduktion nicht quantitativ verlaufen sei und eine Trennung durch fraktionierte Destillation unter diesen Bedingungen nicht möglich wäre. Polarimetrisch konnte nur mit Sicherheit festgestellt werden, dass unser Menthon kein Menthol enthalten konnte, denn in der Literatur wird für rechtsdrehendes Menthol

$$[\alpha]\,D = + 59.6^0$$

angegeben. Dagegen gaben uns diese Zahlen nicht an, ob das Menthon nicht durch Pulegon verunreinigt ist.

Deshalb wurde das Oxim dargestellt, um auf diese Weise eine Trennung vornehmen zu können. Wallach[1]) gibt für das rechtsdrehende Menthonoxim einen Schmelzpunkt von

59^0

an. Ich verfuhr analog. Lange versuchte ich überhaupt vergeblich das Oxim zur Kristallisation zu bringen. Erst als mit einem Kristalle angeimpft wurde konnte ich den Körper in Kristallen erhalten, mit einem Schmelzpunkt von

57^0

---

[1]) A. 250. 330. 1889.

Da das Oxim sehr schwer in festem Zustande zu erhalten war, gingen wir an die Darstellung des

Menthonsemicarbazons.

In der Literatur geben die Autoren als

Smp. 179° — 193°

an, je nachdem sie P. Menthon, l-Menthon oder d-Menthon in Händen hatten. Für ein d-Menthonsemicarbazon gibt Wallach[1]) einen

Smp. von 180° an.

Ich verfuhr bei der Darstellung des Semicarbazons genau nach Vorschrift und liess über Nacht stehen. Am andern Morgen wurde der kristalline Niederschlag sauber abgenutscht und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Nach 3 maligem Wiederholen dieser Operation hatte das Semicarbazon einen

Smp. von 181°.

Aus dem Filtrat konnte durch Wasserzusatz eine weitere Menge an Semicarbazon erhalten werden. Aus siedendem Alkohol umkristallisiert zeigte es einen

Smp. von 176°.

Zur Kontrolle wurde ein Pulegonsemicarbazon von dem über die Bisulfitverbindung gereinigten Pulegon dargestellt, das einen

Smp. von 169°

hatte. Es wurden ausserdem in verschiedenen Verhältnissen Mischungen von Pulegon- und Menthonsemicarbazon gemacht und die betr. Schmelzpunkte genommen.

Der höchste lag bei 168°
Der tiefste lag bei 151°

[1]) A. 250. 332. 1889.

Nach diesen eingehenden Versuchen war es ausgeschlossen, dass unser Menthon durch Pulegon verunreinigt war. Die Reduktion war also tatsächlich quantitativ verlaufen. Der Unterschied in den diversen Schmelzpunkten

181° und 176°

kommt daher, indem wahrscheinlich 2 isomere Menthonsemicarbazone gebildet werden.

Um ganz reines Menthon zu erhalten, versuchten wir das Semicarbazon zu spalten, ohne sein optischen Verhalten zu ändern. Denn es ist bekannt, dass Menthon sich beim Kochen mit Säuren oder Basen optisch stark verändert. Wir wählten daher die Oxalsäure eine schwache Säure.

Spaltung des Menthonsemicarbazons mit Oxalsäure.

1 Mol. Semicarbazon und 1½ Mol. Oxalsäure wurden gut vermischt und durch das Gemisch in einem Rundkolben Wasserdampf durchgeblasen. Das Semicarbazon wurde fortwährend zersetzt und Menthon ging mit Wasserdampf über. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und auf dem Wasserbad vom Aether befreit und dann unter vermindertem Druck destilliert.

Sdep. bei 11 mm. = 89°

$[\alpha]D = + 6.06°$.

Also schon mit Oxalsäure wurde Menthon so verändert, dass eine Reinigung ohne Veränderung der optischen Eigenschaften über das Semicarbazon ausgeschlossen war. Um jedoch den schädlichen Einfluss des Wassers auszuschalten und um die Stärke der Säure zu vermindern, wiederholten wir obige Spaltung mit Phtalsäure in absolutem Alkohol.

Spaltung des Semicarbazons mit Phtalsäure.

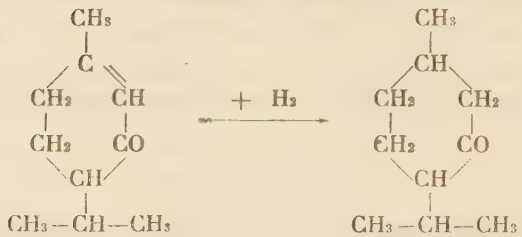
½ Mol. Semicarbazon und ½ Mol. Phtalsäure wurden in absolutem Alkohol 3 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss mit Chlorcalciumrohr erwärmt. Die Zersetzung war nach dieser Zeit quantitativ. Der Alkohol wurde gerade auf dem Wasserbad vermittelst einer Kolonne abdestilliert und der Kolbeninhalt darauf in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde gut getrocknet und der Aether verjagt, der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Sdep. 11 mm. 89°
$[\alpha]D = + 13.82^0$

bei einem spez. Gew. von 0.8972.

Es war also auch nach dieser Methode nicht möglich, das Semicarbazon ohne Einbusse der optischen Drehung zu zersetzen.

2. Menthon aus Piperiton.



Unser Piperiton kommt in reichlicher Menge in einem australischen Eucalyptusöl, Eucalyptus dives, vor, und ist im Lande selbst sehr billig zu haben. Durch Vermittlung von M. Busk an der Handelskammer in London erhielten wir in liebenswürdigster Weise die Adresse einer Grosshandlung in Sidney. Diese versprach uns auch

ein Quantum des Oeles zu schicken, hatte es aber offenbar vergessen, denn das Oel kam nie an. John Read fand, dass bei der Reduktion des Piperitons nicht das gewöhnliche Menthon, sondern das stereoisomere Isomenthon entsteht, so dass dieses Ausgangsmaterial für uns vielleicht nicht von grossem Nutzen gewesen wäre. Das von mir verwendete kleine Quantum von Piperiton erhielten wir von der Firma Schimmel & Co. in Melitz bei Leipzig. Es soll aus javanischem Citronellöll herstammen und hatte folgende Konstantanten:

$$\text{Sdep. } 11 \text{ mm. } 102^0$$
$$d_{20} = 0.9375^0$$
$$[\alpha]D = -0.55^0$$

Von diesem Piperiton stellten wir ein Semicarbazon dar, das einen Schmelzpunkt von

$$218^0 - 219^0$$

hatte. John Read und Henry George[1]) geben ebenfalls

$$218^0 - 219^0$$

an.

40 gr. dieses Piperitons wurden in einer Hydrierflasche mit 50% Alkohol versetzt, so dass eine klare Lösung entstand. Die Luft in der Flasche wurde durch Kohlensäure verdrängt und erst jetzt 80 gr. Nickelkatalysator zugegeben. Nachdem die Flasche gut verschlossen und die Kohlensäure durch Wasserstoff ersetzt war konnte hydriert werden. In knapp 2 Stunden war die theoretische Menge Wasserstoff (6.31 L.) aufgenommen. Folgende Tabelle und Zeichnung geben den Verlauf der Hydrierung an:

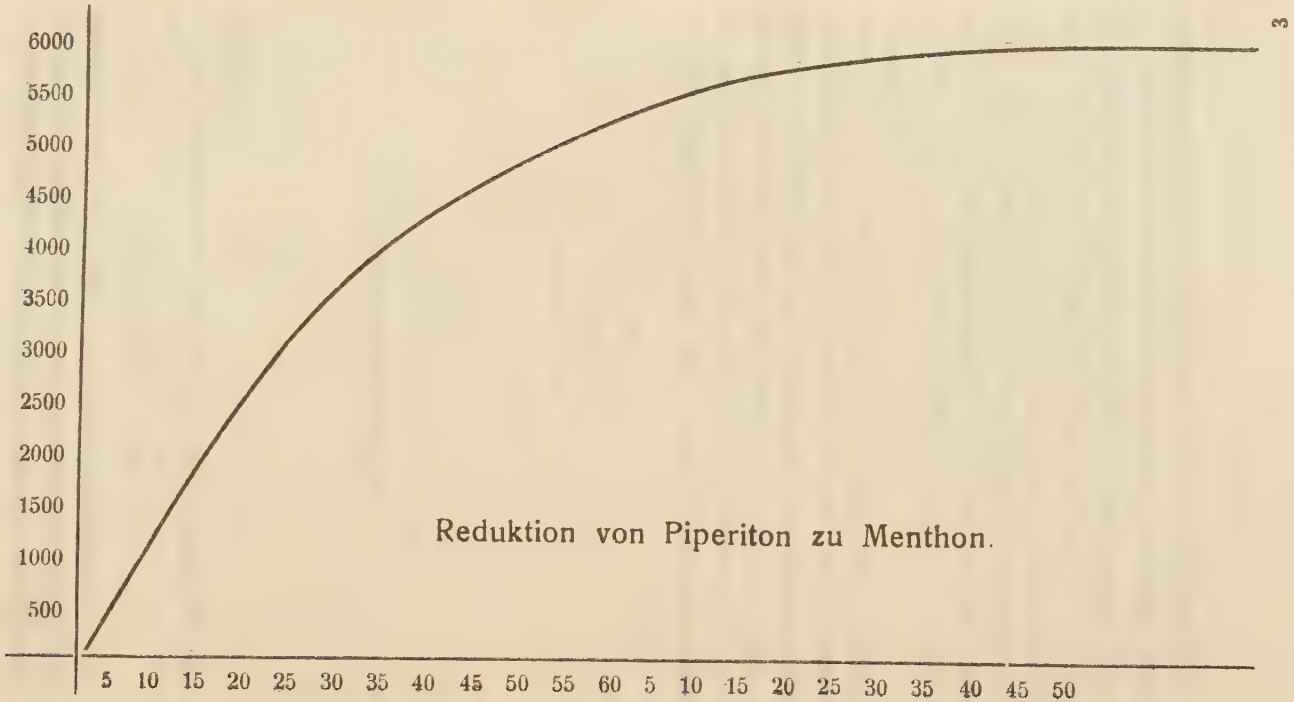
---

[1]) C. 1921. III. 732.

Zeit	Volumen	in cm³
10^{25}	0	550
10^{30}	550	530
10^{35}	1080	520
10^{40}	1600	510
10^{45}	2110	500
10^{50}	2610	490
10^{55}	3100	470
11^{00}	5570	440
11^{05}	4010	400
11^{10}	4410	380
11^{15}	4790	350
11^{20}	5140	300
11^{25}	5440	240
11^{30}	5680	180
11^{35}	5860	100
11^{40}	5960	80
11^{45}	6040	50
11^{50}	6090	40
11^{55}	6130	30
12^{00}	6160	20
12^{05}	6180	10
12^{10}	6190	

Man brachte das Reaktionsprodukt in einen 3 Liter Kolben und jagte durch die Lösung Wasserdampf, bis die übergehenden Tropfen trübe waren, indem nur noch Wasser gemischt mit Menthon überdestillierten. Es wurde erkalten gelassen und der Katalysator abgenutscht. Letzterer wurde mit viel Aether ausgewachsen, und sämtliche Lösungen im Scheidetrichter vereinigt und ausgeäthert, und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Aether wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und die im Kolben zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert,

Sdep. bei 11 mm. = 89°.



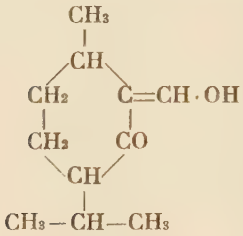
Reduktion von Piperiton zu Menthon.

Aus 5 gr. dieses so erhaltenen Menthons wurde nach der üblichen Methode das Semicarbazon dargestellt und dasselbe aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

$$\text{Smp.} = 205^0 - 206^0.$$

Die Ausbeute an Menthon bei der Hydrierung war quantitativ.

II. Oxymethylenmenthon.



Oxymethylenmenthon wurde früher dargestellt nach der Methode von Bishop, Claisen und Sinclair[1]) nach der man Natriummenthon durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Menthon erhielt, und ihn mit Jsoamylformiat zur Reaktion brachte. Die Additionsverbindung wurde mit Wasser zersetzt.

Die Autoren erhalten so eine Ausbeute von 45%—50% an Oxymethylenmenthon. Die Ausbeute ist deshalb schlecht, weil bei der Darstellung des Natriummenthons Wasserstoff entsteht, der noch unverändertes Menthon zu Menthol reduziert, so dass nur die Hälfte der theoretischen Menge Natriummenthon gebildet wird.

Nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren wird die Reduktion umgangen, indem man auf Menthon in

[1]) A. 281. 395. 1894.

Benzollösung, Natriumamid einwirken lässt und das auf diese Weise gebildete Natriummenthon mit Isoamylformiat in Reaktion bringt.

Meine Apparatur war dieselbe, wie sie M. Seibert[1]) für die Darstellung des Oxymethylencamphers gebraucht hat.

Zur Ausführung der Synthese gibt man 80 gr. unter 725 cmm. reinem Benzol äusserst fein pulverisiertes Natriumamid in den Kolben und giesst nun langsam 204 gr. Menthon durch den Trichter zu. Beim Zugiessen des Menthons gerät das Benzol ins Sieden, färbt sich rasch gelb bis rot und Ströme von Ammoniak entweichen. Damit die Reaktion nicht zu heftig wird, muss schon von Anfang an tüchtig turbiniert werden.

Wenn die Hauptreaktion vorbei ist, erhitzt man noch während 8 Stunden auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren. Das Reaktionsprodukt bleibt flüssig. Man giesst die Natriummenthon-Benzol-Lösung in eine peinlich trockene 3 lt. Flasche, vorsichtig vom überschüssigen Natriumamid ab, da es den Amylester in der Kälte glatt verseift und so die Ausbeute stark leidet. Der Rückstand wird noch 3—4 mal mit Benzol digeriert und die Flasche gut verschlossen über Nacht stehen gelassen, da die Synthese nicht in einem Tage durchgeführt werden kann.

Am andern Morgen gibt man unter Kühlung mit Eiswasser 156 gr. Isoamylformiat in Portionen von ungefähr 10 cmm. innerhalb 2—3 Stunden unter starkem Rühren zu. Die Kühlung darf aber nicht so stark sein, dass das Benzol gefriert. Nachdem aller Ester zugegeben ist, wird noch 2 Stunden nachgerührt und das Reaktionsprodukt wieder über Nacht stehen gelassen. Der Kolbeninhalt wird vollständig fest und wird mit ca. 900 cmm. Eiswasser durch Rühren in Lösung gebracht

[1]) Diss. Basel 1918.

und im Scheidetrichter vom Amylalkohol- Benzolgemisch getrennt. Dieses wird noch 2 mal mit je 300 cmm. Wasser durchgeschüttelt.

Die wässrige Lösung des Natriumoxymethylenmenthons wird noch zur vollständigen Entfernung des Amylalkohols, Benzols und Menthons 3—4 mal ausgeäthert.

Zur Abscheidung des Oxymethylenmenthons wird die mit Eis gekühlte Lösung des Natriumsalzes angesäuert. Das Oxymethylenmenthon scheidet sich als rot-braunes Oel aus und wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether abgedampft und das freie Oxymethylenmenthon wird unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp. bei 11 mm. = 119°—120°

Sdp. von Claisen bei 12 mm. = 121°.

Die Ausbeute schwankt zwischen 55%—65% je nach der Ausführung der Synthese.

Führt man die Synthese des Oxymethylenmenthons mit Natriumamid in absolutem Aether aus, so erhält man eine schlechtere Ausbeute, da die Reaktionstemperatur zu niedrig ist.

Das aus der Synthese erhaltene Gemisch von Benzol, Amylalkohol und Menthon kann durch fraktionierte Destillation leicht getrennt werden. Das Benzol kann durch Reinigung über Natrium wieder zu neuen Synthesen verwendet werden, und ebenso der Amylalkohol, der fast vollständig regeneriert werden kann. Ebenso wird Menthon zu ca. 30% der angewandten Menge zurückgewonnen und kann weiter verwendet werden, was bei der Darstellung von grösseren Mengen in Betracht zu ziehen ist.

Das optische Verhalten des zurückgewonnenen Menthons wurde durch die alkalische Wirkung des Natriumamids stark beeinflusst, indem es einen

$$[\alpha]D = + 11.79°$$

zeigte, bei einem spez. Gew. von 0.8971.

Reaktionen mit Oxymethylenmenthon.

1. Semicarbazon.

3.65 gr. Oxymethylenmenthon werden in einem Erlenmeyerkölbchen in Alkohol gelöst. Dazu gibt man eine wässrige Lösung von 2.2 gr. Semicarbazidchlorhydrat und schüttet Alkohol bis zur klaren Auflösung der Flüssigkeit zu. Zum Schluss versetzt man 1.96 gr. Kaliumacetat, erwärmt ganz kurze Zeit auf dem Wasserbad und lässt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wird die weisse Masse abgenutscht und das Semicarbazon mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem, siedenden Alkohol umkristallisiert.

Smp. 167°—168°.

Analyse.

0.1909 gr. Subst. gaben 29 cmm. N bei (14°, 738 cmm.)

$C_{12}H_{21}N_3O_2$ Ber.: N = 17.57%

Gef.: N = 17.64%

Das Semicarbazon kristallisiert in weissen, ganz geruchlosen Nadeln.

2. Oxydation mit Chromsäure.

18.2 gr. Oxymethylenmenthon wurden mit einem Ueberschuss von Chromsäure (20 gr.), die in ein wenig Wasser und viel Eisessig gelöst waren, unter guter Eiskühlung und Rühren und langsamem Zutropfen oxydiert. Die grün gefärbte Lösung wurde noch 4 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und darauf 10 Mt. lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Es wurde hierauf in viel Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Soda neutralisiert und alkalisch gemacht. Die braune, undurchsichtige, ätherische Lösung wurde getrocknet

und der Aether abdestilliert. Im Kölbchen blieb eine braune Flüssigkeit zurück, die unter vermindertem Druck destilliert wurde. Bei 11 mm. gingen zwischen

92°—100°, 3 gr.

eines gelben, intensiv riechenden Oeles über. Der Rest war eine harzige Masse, die undestillierbar zurückblieb.

3 gr. Destillat wurden mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt, um eventuel ein Semicarbazon zu erhalten. Die Lösung wurde jedoch ohne Erfolg wochenlang stehen gelassen und zum Schluss noch auf dem Wasserbad erwärmt, ohne irgend ein fassbares Produkt zu erhalten.

3. Ozonisation.

10 gr. Oxymethylenmenthon werden in 100 gr. getrocknetem und destilliertem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 10 Stunden lang der Ozonisation unterworfen. Das intensiv gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird vorsichtig abdestilliert, während im Kolben ein schweres gelbes Oel, das in Wasser untersinkt und nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt, zurückbleibt.

Die körnige Masse wurde verschiedene Male aus siedendem Benzin umkristallisiert und hatte einen

Smp. von 104°.

Der Körper konnte trotz mehrfachem Wiederholen der Operation nicht farblos erhalten werden, und fiel immer körniger aus. Er ist in Alkali löslich. Es wurde versucht den Körper unter vermindertem Druck zu destillieren. Bei einer Badtemperatur von 208° ging unter Zersetzung ein gelbliches Oel über, das bald darauf kristallinisch erstarrte.

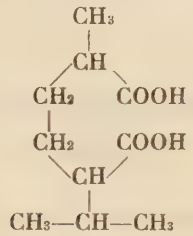
Analyse.

0.2070 gr. Subst. gaben CO_2 = 0.4522 gr.
H_2O = 0.1660 gr.

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber.: C = 59.41% H = 8.91%
Gef.: C = 59.60% H = 8.97%

Wir erhielten ohne Zweifel die

a-Isopropyl-n-adipinsäure.



die bereits von Semmler und Mc. Kenzie[1]) durch Aboxydation des Glycols $C_{10}H_{20}O_2$ erhielten, und die einen

Smp. von 104° hat.

4. Weitere Oxydationen.

1. Mit Braunstein. 9.2 gr. Oxymethylenmenthon wurden in der 3 fachen Menge Eisessig gelöst und mit 6 gr. frisch dargestellten Braunstein und 13.6 gr. 50% Schwefelsäure, die in kleinen Portionen zugegeben wurden, oxydiert. Trotzdem mit Eis gekühlt wurde und nach der Reaktion noch auf dem Wasserbad erwärmt wurde, konnten keine fassbaren Produkte erhalten werden.

2. Mit Benzoylsuperoxyd. 5 gr. Oxymethylenmenthon wurden in Benzol gelöst und mit 20 gr. Benzoylsuperoxyd 3—4 Stunden auf dem Wasserbad

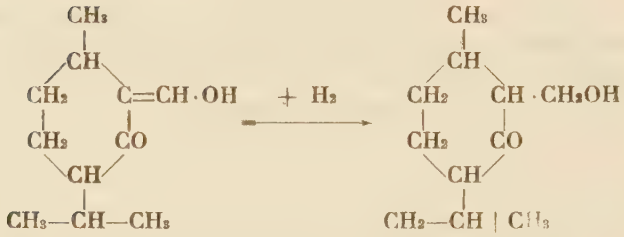
[1]) B. 39. I. 1161. 1906.

unter Rückfluss erwärmt. Es wurde zum grössten Teil nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.

3. Mit Mercuriacetat. 5 gr. Oxymethylenmenthon wurden in Eisessig gelöst und mit 10 gr. Mercuriacetat oxydiert, indem 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt wurde, jedoch auch hier wieder ohne Erfolg.

B. Reduktionsprodukte des Oxymethylenmenthons.

1. Menthylcarbinol.



50 gr. Oxymethylenmenthon werden in einer Hydrierflasche mit 400 cmm. 98% Alkohol, 200 cmm. Wasser und 100 cmm. Essigester versetzt, so dass eine ganz klare, gelbliche Lösung entsteht. Die Flasche wird mit Kohlensäure gefüllt und erst jetzt werden 90 gr. frisch reduzierten Nickelkatalysator zugegeben. Dann wird die Flasche luftdicht verschlossen, die Kohlensäure durch Wasserstoff ersetzt und hydriert.

Nach der Theorie sind 6,575 lt. Wasserstoff nötig, um 50 gr. Oxymethylenmenthon zu reduzieren. Allein nach einer Aufnahme von 5.8—5.9 lt. Wasserstoff ist die Reaktion praktisch vollendet, was bloss 88.21%—89.73% der Theorie ausmacht. Der Grund warum Oxy-

methylenmenthon praktisch mit 80—90% Wasserstoff der Theorie reduziert ist, hat Ackermann[1]) bei der Reduktion des Oxymethylencamphers eingehend in seiner Arbeit erklärt und experimentell bewiesen.

Folgende Tabelle und Aufzeichnung geben den Reduktionsverlauf innerhalb ablesbarer Zunahme an Wasserstoff von 3 Stunden wieder.

Zeit	Volumen	in cmm
0	0	480
5	480	360
10	840	340
15	1180	320
20	1500	300
25	1800	280
30	2080	250
35	2330	230
40	2560	220
45	2780	210
50	2990	200
55	3190	190
60	3380	180
5	3560	170
10	3730	160
15	3890	150
20	4040	130
25	4170	120
30	4290	110
35	4400	110
40	4510	110
45	4620	100
50	4720	90
55	4810	90
60	4900	80
5	4980	80
10	5060	80

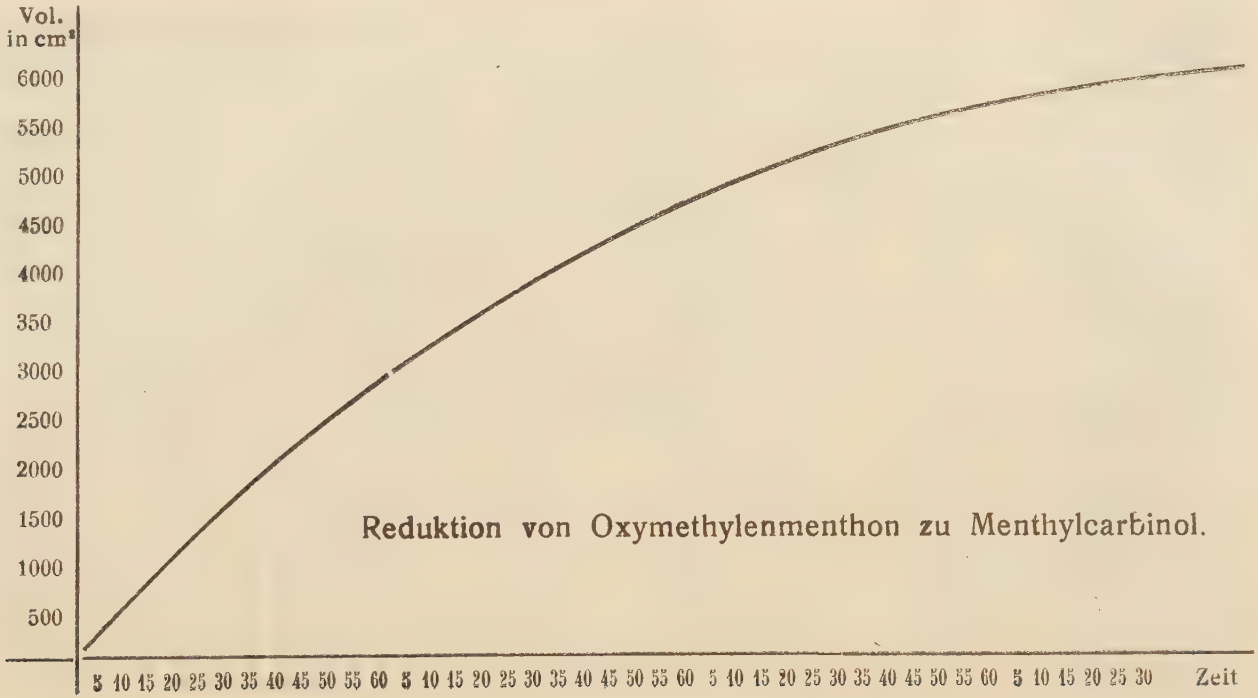
[1]) Hel. chim. Act. 2. 205. 1919.

Zeit	Volumen	in cmm
15	5140	70
20	5210	70
25	5280	60
30	5340	60
35	5400	60
40	5460	55
45	5515	55
50	5570	50
55	5620	40
60	5660	40
5	5700	40
10	5740	30
15	5770	20
20	5790	20
25	5810	10
30	5820	10
35	5830	10
40	5840	5
45	5845	5
50	5850	5
55	5855	4
60	5859	

Nach beendigter Hydrierung werden Alkohol und Essigester mit Wasserdampf übergetrieben. Auf dem Wasserbad unter Anwendung einer Kolonne wird das Alkohol-Essigester-Gemisch sorgfältig abdestilliert, und so noch ein Teil Carbinol gewonnen, der mit dem Wasserdampf mitgerissen wurde.

Das Gemisch von Nickelkatalysator- Carbinol und Wasser wird auf die Nutsche gebracht und der Katalysator abgenutscht, und einige Male mit Aether ausgewaschen.

Die wässrigen Teile werden miteinander vereinigt und mit viel Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von aufgelöstem Nickel mit ver-



Reduktion von Oxymethylenmenthon zu Menthylcarbinol.

dünnter Schwefelsäure 5—6 mal tüchtig durchgeschüttelt und gewaschen, da Spuren von solchem Nickel beim Destillieren des Carbinols unter vermindertem Druck eine Wasserabspaltung herbeiführen, wie wir weiter unten sehen werden. Zur Entfernung von kleinen unveränderten Mengen Oxymethylenmenthon wird 2—3 mal mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und hierauf die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Aether wird auf dem Wasserbad abdestilliert und das Rohcarbinol (von 50 gr. Oxymethylenmenthon wurden 47 gr. Rohprodukt erhalten), unter vermindertem Druck destilliert, das folgende Fraktionen lieferte.

1) 89°—100° = 6.5 gr. 2) 100°—110° = 1.5 gr.
3) 110°—130° = 39 gr.

Da die Fraktion 3) fast nur aus Carbinol bestand, so betrug die Ausbeute an diesem 80% der Theorie.

Fraktion 1) lässt sich nur durch langsames, sorgfältiges Destillieren ganz abtrennen.

Der Ketoalkohol, das Menthylcarbinol siedet bei
11 mm. bei 129°—130°
spez. Gew. bei 20° = 0.9875.

Zur Analyse wurde eine durch 5 maliges Fraktionieren gereinigte Probe genommen.

Analyse.

0.2566 gr. Subst. gaben 0.6748 gr. CO_2 u. 0.2514 gr. H_2O

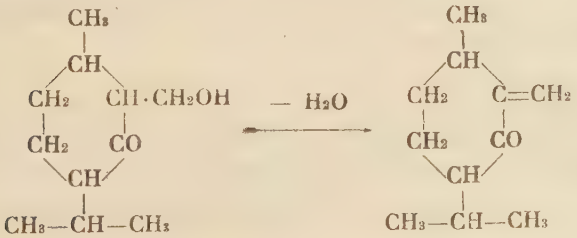
$C_{11}H_{20}O_2$ Ber.: C = 71.74% H = 10.87%
Gef.: C = 71.75% H = 10.96%

Der Körper bildet eine farblose, ganz schwach nach Menthon riechende Flüssigkeit von glyzerinartiger Konsistenz. Der Geschmack ist bitter-brennend, etwas in Wasser löslich. 1 Teil in ungefähr 80 Teilen Wasser von Zimmertemperatur. Er ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Statt das Menthylcarbinol durch mühsames Fraktionieren zu trennen, machten wir den Versuch dieses durch seine Chlorcalciumverbindung: zu reinigen. In einer Pulverflasche wurden 30 gr. Carbinol mit 30 gr. fein zerriebenem Calciumchlorid innig vermischt, indem man mit einem Glasstab tüchtig durchrührte bis eine feste Masse entstand. Das Fläschchen wurde 24 Stunden luftdicht verschlossen stehen gelassen. Dann wurde das Produkt unter trockenem Benzol verrieben und abgesaugt, indem 3 mal mit Benzol gründlich nachgewaschen wurde. Die gut abgepresste Substanz wurde mit wenig Wasser geschüttelt, bis alles Feste gelöst war und ein Oel sich abschied. Es wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Von 30 gr. Rohcarbinol wurden nur 3 gr. ganz reines Menthylcarbinol erhalten, das unter 11 mm. Druck bei

$$129^0$$

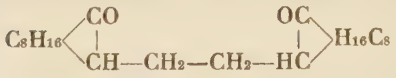
überging. Dagegen wurden 23 gr. eines bei 98^0 siedenden Oeles erhalten, das sich als Methylenmenthon erwies. Das Calciumchlorid vermochte also dem Carbinol Wasser zu entziehen und es in das 1 Mol. Wasser ärmere Methylenmenthon überzuführen.



Wir nahmen zuerst an, dass die Alkalität des Calciumchlorids an der Wasserabspaltung schuld sei. Deshalb wurde durch eine Röhre mit Calciumchlorid 3 Stunden lang Kohlensäure geleitet, und mit dem getrockneten Material der Versuch wiederholt, jedoch mit dem

gleichen Misserfolg. Wir hatten es also hier mit einem leicht zur Wasserabspaltung neigenden Alkohol zu tun.

Darstellung des Dimenthylaethans.



Bei der Destillation des Menthylcarbinols in unreinem Zustande, passierte es mir am Anfang meiner Arbeit des öftern, dass die kleinsten Spuren von gelöstem Nickel, die mir durch zu wenig langes Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure entgangen waren, eine Wasserabspaltung herbeiführten. Bei einer Oelbadtemperatur von 130° unter vermindertem Druck gab es im Claisen-Kölbchen eine explosionsartige Erschütterung. Ich erhielt aber nicht wie erwartet Methylenmenthon, sondern zu 70% eines viel höher siedenden Körpers. Als Vorlauf erhielt ich ein Gemisch von Methylenmenthon und Methylmenthon zu etwa 30%. Dann stieg das Termometer rapid bis auf 197° bei einem Druck von 11 mm. und innerhalb eines halben Grades ging ein ganz schwach gelb gefärbtes, dickes Oel über, das sich als Dimenthylaethan erwies.

Analyse.

0.1752 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.5079 gr. H_2O = 0.1780 gr.

$C_{22}H_{38}O_2$ Ber.: C = 78.98% H = 11.45%

Gef.: C = 79.01% H = 11.37%

Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefrierpunktsmethode von Beckmann in Benzol bestimmt.

0.6078 gr. Subst. in 13.2090 gr. Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.731°.

Mol. Gew. $= \frac{5100 \times 0.6078}{13.2090 \times 0.731} = \underline{321.04}$

$C_{22}H_{38}O_2$ Berechnet $= \underline{332.-}$

Das Oelbad wurde nun auf 250° hinauf erhitzt. Dabei ging ein Dimenthylaethan vom

Sdp. 224°

hinüber, das eine intensiv gelbe Farbe hat und eine ganz dicke Flüssigkeit ist.

Analyse.

0.1714 gr. Subst. gab. $CO_2 = 0.4960$ gr. $H_2O = 0.1759$ gr.

Ber.: C = 78.98% H = 11.45%

$C_{22}H_{38}O_2$ Gef.: C = 78.92% H = 11.48%

Molekulargewichtsbestimmung.

0.4138 gr. Subst. in 13.1962 gr. Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.5120°.

Mol. Gew. $= \frac{5100 \times 0.4138}{13.1962 \times 0.5120} = \underline{305.20}$

$C_{22}H_{38}O_2$ Berechnet $= \underline{332.-}$

Zum Schluss wurde das Dimenthylaethan nach der Methode von Hans Rupe und Arthur Akermann[1]) hegestellt, die auf solche Weise Dicamphylaethan darstellten.

7.5 gr. Carbinol werden in wässrigem Benzol gelöst und mit ca. 2.8 gr. in kleine Stücke geschnittenem Natrium auf dem Wasserbad erwärmt. Es beginnt eine lebhafte Reaktion, das Kölbchen erwärmt sich stark. Das Metall fängt an sich aufzulösen und die Flüssigkeit nimmt eine gelb-rote Farbe an und trübt sich schliesslich.

Nach etwa 10 Min. kocht man noch 2—3 Stunden im Oelbad bei einer Temperatur von 110°—130°. Das Reaktionsprodukt wird darauf in Wasser gegossen, aus-

[1]) Hel. Chim. Act. 2. 221. 1919.

geäthert und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter vermindertem Druck erhält man 2 Fraktionen und zwar bei 11 mm.

1. Die grössere Menge destilliert bei 194°
2. Die kleinere Menge destilliert bei 224°

Die bei der Hydrierung des Oxymethylenmenthons entstehenden Nebenprodukte.

Wie schon vorher mitgeteilt wurde, erhält man bei der Reduktion des Oxymethylenmenthons 80% der Theorie an Ketoalkohol daneben entstehen 10%—15% andere Substanzen, die sich in den Vorläufen, bei der genauen Rektification des Rohcarbinols vorfanden.

1. **Methylenmenthon.**

Destilliert man die Fraktion 89°—100° möglichst sorgfältig unter Anwendung einer Kolonne und vermindertem Druck, so erhält man eine wasserhelle, stark nach Menthon riechende Flüssigkeit vom

Sdp. 98°—100° bei 11 mm.

über die weiter unten noch ausführlicher berichtet werden soll. Mit Bromwasserstoff und Brom konnten damit die entsprechenden Additionsverbindungen erhalten werden, die alle flüssig waren und nicht in reinem Zustande herzustellen waren.

2. **Methylmenthon.**

In der ersten Fraktion unter den Nebenprodukten des Carbinols von 89°—95° steckt noch ein zweiter Körper, der von Methylenmenthon getrennt werden kann, indem dieser mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in ein sehr schönes Semicarbazon übergeführt wird, währendem Methylenmenthon kein Semicarbazon gibt. Aus

verdünntem Alkohol umkristallisiert erhält man es in glänzend weissen Nadeln vom

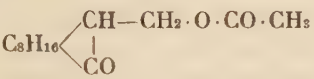
Smp. 186°.

Durch Spaltung mit Oxalsäure wurde aus dem Semicarbazon das Keton dargestellt, das unter vermindertem Druck destilliert bei 11 mm. als farbloses, stark nach Menthon riechendes Oel bei

93° überging[1])

C. Derivate des Menthylcarbinols.

1. Acetylester des Menthylcarbinols.



9.2 gr. Menthylcarbinol und 5.3 gr. Essigsäureanhydrid werden 1 Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Man giesst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert mit Soda und äthert aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit ganz verdünnter Natronlauge. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Aethers destilliert man den Rückstand unter vermindertem Druck. Der Ester siedet bei 11 mm. bei

147°—148°

Die Ausbeuten sind nicht besonders gut, da Essigsäureanhydrid zum Teil aus dem noch nicht veresterten Ketoalkohol Wasser abgespalten hatte, so dass ein grosser Teil Methylenmenthon entstand. Der Ester ist eine

[1]) Hans Rupe, Heinz Schobel und Erwin Ebegg B. 45. II. 1539. 1912.

dickliche Flüssigkeit, die ganz schwach nach Menthon riecht und farblos ist.

Analyse.

0.1244 gr. Subst. gab. $CO_2 = 0.3152$ gr. $H_2O = 0.1102$ gr.

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber.: C = 69.03% H = 9.73%

Gef.: C = 69.11% H = 9.91%

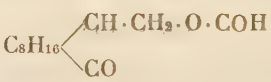
Verseifung des Acetylesters. Der reine Acetylester schien uns ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein, zur Darstellung von ganz reinem Menthylcarbinol. Allein die Versuche den Ester zu verseifen ergaben nicht das gewünschte Resultat.

7 gr. des Acetylesters wurden mit der berechneten Menge alkoholischen Kali 3 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen und ausgeäthert, neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ich erhielt in der Hauptsache Methylenmenthon vom

Sdp. 98° bei 11 mm. Druck.

Daneben wurde noch eine kleine Menge unveränderten Esters zurückgewonnen. Die Verseifung verlief also sehr rasch, jedoch wurde aus dem Ketoalkohol sofort Wasser abgespalten und Menthylenmenthon entstand.

2. Formylester des Menthylcarbinols.



10. gr. Carbinol werden mit 15 gr. Ameisensäure (technische 86%) unter Rückfluss während 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird in Wasser gegossen und die überschüssige Säure mit Natriumbicarbonat abgestumpft, hierauf ausgeäthert, getrocknet und der

Ester unter vermindertem Druck destilliert. Unter 11 mm. geht ein farbloses leicht bewegliches Oel von menthonartigem Geruch über vom

Sdp. 141°—142°

Analyse.

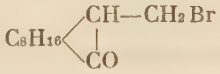
0.3579 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.8910 gr. H_2O = 0.3104 gr.

$C_{12}H_{20}O_3$ Ber.: C = 67.92% H = 9.34%

Gef.: C = 67.91% H = 9.53%

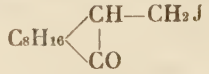
Auch hier litt die Ausbeute wieder unter der wasserabspaltenden Wirkung der Ameisensäure. Dagegen war es überhaupt verwunderlich, dass der Ester wirklich entstanden war, da Ameisensäure in vielen Fällen als vorzügliches Wasserabspaltendes Mittel gern gebraucht wird.

3. Bromwasserstoffsäure-Ester.



In einer Pulverflasche, durch deren Stopfen ein Tropftrichter und ein Rührer geführt werden, werden 10 gr. Carbinol allmählich unter gutem Rühren mit 10 gr. Phosphortribromid versetzt, wobei mit Eiswasser sehr gut gekühlt werden muss. Die Mischung wird bald dick, gelatinös. Nach der Reaktion rührt man noch 3 Stunden weiter und fügt dann Eiswasser zu, äthert aus, trocknet über Magnesiumsulfat, dampft den Aether vorsichtig ab unter Vermeidung von zu hohen Temperaturen. Es hinterbleibt ein dickes gelbes Oel, das schwerer als Wasser ist und von dem es nicht gelang, dasselbe rein darzustellen, da es beim Destillieren unter vermindertem Druck Bromwasserstoff abspaltet.

4. Versuch zur Darstellung des Jodides.



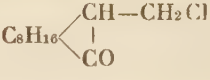
Da es nicht gelang den Bromwasserstoffester rein darzustellen, hoffte man bei der Darstellung des Jodides auf einen festen Körper zu stossen, so dass derselbe durch Umkristallisieren hätte rein dargestellt werden können.

11 gr. des sorgfältig getrockneten Bromides wurden mit 7.34 gr. Kaliumjodid in absoluter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Dabei fiel Kaliumbromid aus. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und erwies sich bei der näheren Untersuchung als Aethyljodid. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, getrocknet und bei 11 mm. Druck destilliert. Bei

98^0

ging nur Methylenmenthon über.

5. Versuch zur Darstellung des Chlorwasserstoff-Esters.



Zu 10 gr. Carbinol lässt man unter Kühlung mit einem Kältegemisch und tüchtigem Rühren 10 gr. Thionylchlorid tropfen. Die Reaktion ist anfangs recht heftig. Man lässt nach der Reaktion noch 12 Stunden stehen und erwärmt hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbad und destilliert gleichzeitig unter vermindertem Druck das überschüssige Thionylchlorid ab. Doch auch hier gelang es nicht den Körper ohne Zersetzung zu destillieren.

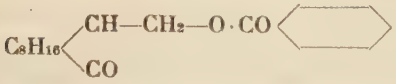
Analyse der Substanz.

Subst. 0.2130 gr. Ag Cl = 0.0820 gr.

$C_{11}H_{19}O\,Cl$ Ber.: Cl = 17.50%

Gef.: Cl = 9.74%

6. Benzoylester des Menthylcarbinols.



9.5 gr. Carbinol werden in 5.9 gr. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 8.5 gr. Benzoylchlorid hinzu gefügt. Unter häufigem Umschütteln wird eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss und Chlorcalciumrohr erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, in Aether aufgenommen, und mit verdünnter Salzsäure einige Male durchgeschüttelt. Mit Sodalösung wird die überschüssige Benzoesäure entfernt. Die ätherische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether sorgfältig abdestilliert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck spaltet der Körper Benzoesäure ab.

Im Hochvakuum destilliert der Ester unzersetzt bei

118^0

Es ist eine farblose, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit von einem ganz schwach an Menthon erinnernden Geruch.

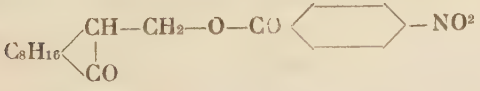
Analyse.

0.2115 gr. Subst. gab. $CO_2 = 0.5808$ gr. $H_2O = 0.1578$ gr.

$C_{18}H_{24}O_3$ Ber.: C = 75.00% H = 8.33%

Gef.: C = 74.90% H = 8.34%

7. p-Nitrobenzoylester des Menthylcarbinols.



18.4 gr. Menthylcarbinol werden in einem Rundkolben mit 12 gr. Pyridin (1½ Mol.) gelöst. Dazu trägt man langsam in kleinen Portionen 18.6 gr. fein gepulver-

tes p-Nitrobenzoylchlorid ein, unter guter Eiskühlung. Die Masse erwärmt sich und wird bei Zugabe der letzten Portionen fest. Ist alles p-Nitrobenzoylchlorid eingetragen, so erwärmt man noch 1 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad. In dieser Zeit tritt vollständige Lösung der Masse ein. Das Reaktionsgemisch wird nun in viel Wasser gegossen, wobei sich weisse Flocken abscheiden. Jetzt wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Sodalösung einige Male durchgeschüttelt. Die Aetherlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad der Aether abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbliches Oel, das bald kristallinisch erstarrt. Man streicht die ganze Masse auf Ton und kristallisiert darauf aus siedendem Alkohol um. Der Körper bildet schöne weisse Nadeln vom

Sdp. 102^0—103^0

die in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Analyse.

0.2133 gr. Subst. gaben 8.05 cmm. N bei (13 und 739 mm)

$C_{18}H_{23}O_5N$ Ber.: N = 4.20%

Gef.: N = 4.31%

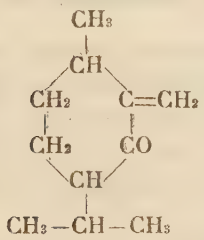
Da die Ausbeute zu schlecht war, unterliessen wir es den Körper zu dem event. pharmakologisch wichtigen Aminoderivat zu reduzieren.

8. Versuch zur Darstellung des Semicarbazons.

5 gr. Carbinol wurden mit der berechneten Menge wässrigen Semicarbazidchlorhydrat versetzt und Alkohol bis zur klaren Auflösung zugegeben. Darauf wurde mit der berechneten Menge Kaliumacetat versetzt und stehen gelassen. Trotz Wochen langem Stehen und Varieren der Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, ein Semicarbazon darzustellen.

C. Methylenmenthon und Derivate.

1. Methylenmenthon.



40 gr. Carbinol werden mit 40 gr. 75% Schwefelsäure (spez. Gew. 1.675) versetzt, und das Kölbchen mit Rückflusskühler versehen. Das Carbinol löst sich mit gelber Farbe auf, die jedoch bald braun-rot wird, indem sich das Reaktionsprodukt stark erwärmt. Man stellt das Kölbchen aufs Wasserbad, wobei sich die Flüssigkeit trübt, noch brauner wird und sich in 2 Schichten trennt. Unter häufigem Umschütteln wird eine Stunde lang erwärmt und nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit Soda neutralisiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, wird der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert und der braune Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp. bei 11 mm. 98°

Analyse.

0.1680 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.4896 gr. H_2O = 0.1640 gr.

Ber.: C = 79.51% H = 10.84%

Gef.: C = 79.51% H = 10.92%

Methylenmenthon ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von stark nach Menthon erinnernden

Geruch, der sehr anhaftend ist. Die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen bald gelb und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

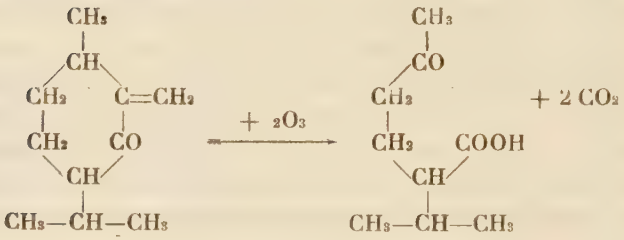
spez. Gew. bei $20^0 = 0.9226$.

2. Versuch zur Darstellung des Semicarbazons.

5 gr. Methylenmenthon wurden in Alkohol aufgelöst und mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat, in ganz wenig Wasser gelöst, versetzt, und Alkohol zugegossen bis eine klare Lösung erhalten wurde. Dann gab man noch die nötige Quantität Kaliumacetat zu und liess stehen.

Trotz langem Stehen und nachträglichem Erhitzen auf dem Wasserbad konnte kein Semicarbazon erhalten werden.

3. Ozonisation von Methylenmenthon.



10 gr. Methylenmenthon, in 100 cmm. Tetrachlorkohlenstoff gelöst werden unter guter Eiskühlung 10 Stunden lang der Ozonisation unterworfen. Das intensiv gelb gefärbte Produkt wird in Wasser gegossen und auf dem Wasserbad unter Rückfluss 2 Stunden gekocht und so das Ozonid zersetzt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei ein gelbes, schweres Oel zurückbleibt, das in Wasser untersinkt.

Unter vermindertem Druck destilliert geht es bei 11 mm. unter Zersetzung bei

158^0—160^0 über.

Der Körper ist in Soda löslich, und wir vermuteten, dass es die Ketosäure (α-Isopropyl-γ-acetyl-4-buttersäure) von F. W. Semmler und Mc. Kenzie[1]) sei. Zur näheren Identifizierung stellten wir das Semicarbazon dar.

3.44 gr. Ketosäure werden in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst und von noch vorhandenen Verunreinigungen abfiltriert, dann wird mit 2.22 gr. Semicarbazidchlorhydrat und 1.92 gr. Kaliumacetat versetzt und die alkalisch reagierende Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht wobei das Semicarbazon schmierig ausfällt. Es wird mit Wasser einige Male ausgewaschen und aus verdünntem siedenden Alkohol umkristallisiert, wobei die Semicarbazonsäure kristallinisch ausfällt. Sie wies den von Semmler angegebenen Schmelzpunkt von

154^0—155^0

auf. Es war nun kein Zweifel mehr, dass unsere Säure mit der von Semmler und Mc. Kenzie aufgefundenen Ketosäure identisch war.

4. Oxydation von Methylenmenthon mit Chromsäure.

15 gr. Methylenmenthon werden in Eisessig gelöst und in einem Rundkolben, der mit einem Rührwerk und einem Tropftrichter versehen ist mit Eiswasser abgekühlt. Unter kräftigem Turbinieren lässt man 22 gr. Chromsäure (Ueberschuss), die in wenig Wasser, ein paar Tropfen Schwefelsure, und viel Eisessig gelöst

[1]) B. 39. II. 1164. 1906.

wird, zutropfen, was 1—2 Stunden in Anspruch nehmen soll. Das Reaktionsprodukt färbt sich braun rot, schäumt und erwärmt sich. Nachdem die Reaktion beendet ist, turbiniert man noch 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur weiter und lässt 24 Stunden stehen. Das Kölbchen wird mit einem Rückflusskühler versehen und auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln ½ Stunde lang erwärmt, bis das Reaktionsprodukt ganz dunkelgrün gefärbt ist. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und im Scheidetrichter ausgeäthert. Die gelblich-grüne Aetherlösung wird mit Soda alkalisch gemacht zur Entfernung der darin vorkommenden Ketosäure. Nachdem die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert ist, wird das zurückbleibende Oel, das von intensiv gelber Farbe ist und einen anhaftenden, eigentümlichen Geruch hat unter vermindertem Druck destilliert. Dabei wurden 3 Fraktionen aufgefangen:

1. Von 98°—105° 3 gr.
2. Von 105°—112° 4 gr.
3. Von 112°—120° 2 gr.

Von allen 3 Fraktionen wurden Semicarbazone dargestellt und zwar wurden die Versuche mit je 1 gr. Substanz ausgeführt.

Aus der 1. Frakt. wurden von 1 gr. Subst. 0,3 gr. Semicarbaz. erhalt.
» » 2. » » » 1 gr. » 0,5 gr. » »
» » 3. » » » 1 gr. » 1.- gr. » »

Diese Versuche zeigten deutlich, dass durch fraktionierte Destillation kein reines Produkt zu erhalten war. Deshalb wurde probiert das Semicarbazon zu spalten, was jedoch nur ganz unvollkommen gelang und so diese Reinigungsmethode aufgegeben werden musste.

Reinigung über die Bisulfitverbindung.

Die Fraktionen von 98°—120° wurden alle zusammen in einer dickwandigen mit einem dichten Kork verschlossenen Flasche (am besten nimmt man eine Kaliflasche), mit Bisulfitlösung 12—18 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde im Scheidetrichter mit Aether sauber ausgeäthert zur Entfernung der nicht gelösten Anteile. Die klare Bisulfitlösung wird nachdem sie mit Eis gekühlt, mit Natronlauge neutralisiert. Wenn man die Eiskühlung unterlässt, so entsteht eine schwarz-braune Lösung, da die Erwärmung bei der Neutralisation ziemlich stark wird, und so ein öfteres Destillieren des Rohproduktes erfordert. Ausgefallene anorganische Salze werden durch Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung gebracht. Es wird ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert. Das zurückbleibende gelb-braune ganz süsslich riechende Oel wird unter vermindertem Druck destilliert. Unter 11 mm. geht ein gelbes Oel

bei 114°—115°

über, das auch durch mehrmaliges Destillieren nicht heller gemacht werden kann. Der Körper ist ein leicht bewegliches Oel, von intensiv gelber Eigenfarbe und süsslichem nach Nitrosoketonen erinnernden Geruch. Von 40 gr. Methylenmenthon wurden auf diese Art 4 gr. reines Oel erhalten.

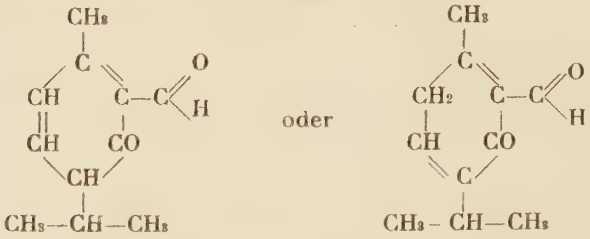
spez. Gew. bei 20° = 1.032.

Analyse.

0.2888 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.7852 gr. H_2O = 0.2062 gr.
0.2846 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.7740 gr. H_2O = 0.2008 gr.

	Ber.:	C = 74.13%	H = 7.92%
$C_{11}H_{14}O_2$	Gef.: I.	C = 74.17%	H = 7.99%
	Gef.: II.	C = 74.19%	H = 7.89%

Wir geben dem Körper folgende Struktur, die wir jedoch nur mit Vorbehalt wiedergeben.

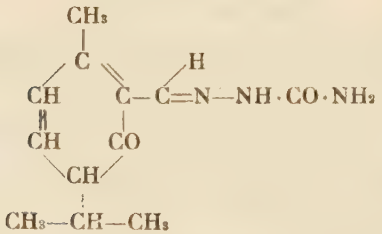


Als Aldehyd besitzt er folgende Eigenschaften.

1. Er reduziert Fehling'sche Lösung.
2. Er reduziert ammonikalische Silbernitratlösung.
3. Er gibt ein Semicarbazon.
4. Er gibt ein Oxim.
5. Er reagiert mit Phenylhydrazin.
6. Er löst sich in Bisulfitlösung.

Der Körper gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.
Mit Alkali nimmt er eine dunkle Färbung an.

A. Semicarbazon.



Berechnete Mengen Aldehyd und Semicarbazidchlorhydrat, das in wenig Wasser aufgelöst wurde, werden mit Alkohol klar aufgelöst. Dazu gibt man die berechnete Menge Kaliumacetat und erwärmt die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad. Quantitativ fällt das Semicarbazon in gelben Nadeln aus, die abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen werden.

Aus siedendem Alkohol wird umkristallisiert, aus dem beim Erkalten prachtvolle, gelbe Nadeln, vom

Smp. 221°—222°

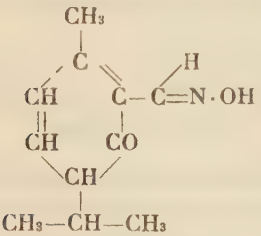
ausfallen.

Analyse.

0.2080 gr. Subst. gab. 32,30 cmm. N bei (14° und 736 mm.)
0.2794 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.6290 gr. H_2O = 0.1800 gr.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber.: C = 61.24% H = 7.28% N = 17.87%
Gef.: C = 61.31% H = 7.21% N = 17.88%

B. Darstellung des Oxims.



Berechnete Mengen von Adlehyd und Hdroxylaminchlorhydrat, das vorher in ganz wenig Wasser aufgelöst wurde, werden mit Alkohol klar aufgelöst und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Auf dem Wasserbad wird kurze Zeit erwärmt, das Produkt stehen gelassen, um den Alkohol verdunsten zu lassen. Nach 1—2 Wochen kristallisiert das Oxim in schönen Tafeln aus, die sauber abgesogen und mit Wasser ausgewaschen werden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man wunderbar gelbe Tafeln vom

Smp. 146°

Analyse.

0.003257 gr. Subst. gab. CO_2 = 0.008181 gr. H_2O = 0.002317 gr.
$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber.: C = 68.37% H = 7.82%
Gef.: C = 68.52% H = 7.96%

C. **Versuch zur Darstellung des Phenylhydrazons.**

In einem Erlenmeyerkolben wurden *2* gr. Aldeyd mit 1.08 gr. Phenylhydrazin versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmte. Trotz tagelangem Stehen konnte aus der braunen gelatinösen Masse keine Kristallisation erhalten werden. Da vielleicht überschüssiges Phenylhydrazin ein Ausfällen verhindern konnte, wurde das Produkt in Aether aufgenommen und mehrere Male mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Der Aether wurde getrocknet, abdestilliert und die zurückbleibende dicke rot-braune Flüssigkeit in Alkohol aufgenommen und in einem Kristallisationsschälchen stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb nur eine braune Gelatine zurück.

5. **Versuch zur Darstellung des Di (methylmenthon)-hydroxylamins.**

8.2 gr. Methylenmenthon wurden in einem Rundkölbchen in möglichst wenig Alkohol gelöst. Dazu gab man folgende Lösung: 1.8 gr. salzsaures Hydroxylamin (2:1) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht, bis rotes Lackmus gebläut wurde. Nachdem diese Lösung der alkoholischen Methylenmenthonlösung beigegeben war, setzte man noch soviel Alkohol hinzu, bis eine vollständige klare und schichtenlose Lösung entstanden war, und liess stehen. Trotz Wochen langem Stehen wurde keine Kristallisation erhalten. Zum Schluss wurde dann noch auf dem Wasserbad erwärmt und wieder stehen gelassen. Als sich jetzt noch kein fester Körper ausschied, wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers wurde das Oel unter vermindertem Druck destilliert. Der grösste Teil desselben ging bei

98^0—100^0

über und war unverändertes Methylenmenthon, währenddem ein kleiner Teil, etwa 1.5 gr. bei 143° überging, als dickes, gründlich gefärbtes und sich zersetzendes Oel, das einen ganz eigentümlich anhaftenden, basischen Geruch hatte. Sehr wahrscheinlich war ein ganz kleiner Teil Di-(methylmenthon)-hydroxylamin entstanden, das sich jedoch beim Destillieren zersetzte. Deshalb wurde das Produkt auch nicht mehr näher untersucht.

6. Darstellung des Dimenthylaethans.

5.3 gr. Methylenmenthon in 20 cmm. nassem Benzol werden mit 0.74 gr. fein zerschnittenem Natrium während 4 Stunden unter Rückfluss bei einer Temperatur von 110° gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasserdampf destilliert, zur Entfernung von noch vorhandenem Methylenmenthon und der Rückstand ausgeäthert, getrocknet und unter 11 mm. Druck destilliert. Die Ausbeute beträgt 4.5 gr. das sind 92% der Theorie an Dimenhylaethan. Auch hier wurden die beiden Isomeren zusammen erhalten.

3 gr. destillierten bei 194°
1.5 gr. destillierten bei 224°

7. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Wallach gibt mehrere Verfahren an, um die mannigfaltigsten Methylenkohlenwasserstoffe zu Glycolen zu oxydieren die er dann mit Säuren zu Aldehyden spalten konnte. Wir gedachten nun das Methylenmenthon analog zu oxydieren, um auf andere Art zu unserem Aldehyd zu gelangen, was als Beweis der Konstitution hätte gelten können.

10 gr. Methylenmenthon wurden mit Eis und Wasser durch ein Rührwerk gut emulsioniert und bei anhaltend guter Kühlung 6.5 gr. Kaliumperganat in 650 cmm.

Wasser gelöst, zutropfen lassen, was ungefähr 2—3 Stunden beanspruchte. Nach der Reaktion rührte man noch eine Stunde weiter und goss dann das Reaktionsprodukt in einen 3 lt. Kolben um und jagte durch denselben Wasserdampf, um den nicht oxydierten Kohlenwasserstoff zu entfernen. Der Kolbeninhalt wurde in einer Porzellanschale eingedampft, vom Braunstein abfiltriert und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen der Lösung blieben nur Spuren eines schwarz-braunen Oeles übrig. Die wässrige Lösung wurde daher angesäuert, wobei sie sich trübte und mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, wurde der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert. Zurück blieben 5 gr. eines dicken Oeles, das sich beim Destillieren teilweise bei 160° zersetzte und überging. Es handelte sich auch da wieder um die Ketosäure, die wir schon durch Ozonisation von Methylenmenthon erhalten hatten. So hatte auch diese Methode versagt. Auf jeden Fall wird die benachbarte Stellung der Ketogruppe auf den Reaktionsverlauf nicht ohne Einfluss gewesen sein. Wallach hat nur solche Methylenverbindungen untersucht, die in o-Stellung eine CH_2 gruppe hatten und sagt über andere nichts aus.

8. Versuch zur Darstellung des Isonitrosomenthons.

A. Baeyer[1]) hat schon versucht Isonitrosomenthon darzustellen, um dann durch Abspaltung der Isonitrosogruppe, das Menthonchinon zu erhalten. Baeyer griff die Arbeit auf 2 Arten an:

1. Indem er Menthon mit Natrium oder Natriumalkoholat bei Gegenwart von Amylnitrit in Reaktion brachte.

2. Indem er Menthon auf Salzsäure und Amylnitrit einwirken liess.

[1]) B. 27. II. 1912. 1892.

Baeyer bekam nur auf dem 2. Wege fassbare Produkte und zwar die: Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure.

Wir zogen bei unserer Arbeit die erste Methode vor und änderten sie dadurch ab, indem wir, statt Natrium oder Natriumalkoholat, Natriumamid anwandten.

Man gibt 40 gr. unter 500 cmm. reinem Benzol, äusserst fein gepulvertes Natriumamid in einen 3 Halskolben und giesst nun langsam 102 gr. Menthon durch den Tropftrichter zu. (Die Reaktion ist dieselbe wie bei der Darstellung des Oxymethylenmenthons). Nach der Hauptreaktion wird noch 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen werden unter guter Eiskühlung allmählich 104 cmm. frisch dargestelltes Amylnitrit zugegeben, und unter kräftigem Turbinieren lässt man noch 30 Stunden stehen. Hierauf wird mit Eiswasser zersetzt, im Scheidetrichter getrennt und aus der Lösung die letzten Spuren von Amylalkohol, Benzol und Menthon durch mehrmaliges Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung wird unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei ein dunkles und dickflüssiges Oel ausfällt, das jedoch in der wässrigen Lösung nicht fest wird. Sodann wird ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert. Es bleibt ein braunes, dickes Oel zurück, das bald kristallinisch erstarrt. Die rohe Ausbeute betrug ca. 75—80%. Der Kristallbrei wurde auf Ton gestrichen und aus heissem Wasser umkristallisiert.

Smp. 98°—99°.

Der Körper bildet ganz schneeweisse Nadeln.

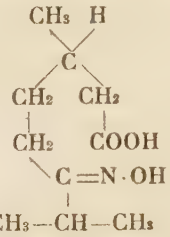
Analyse.

0.4176 gr. Subst. gab. 25.4 cmm. N bei (14° und 732 mm)

$C_{10}H_{19}O_3N_2$ Ber.: N = 6.96%

Gef.: N = 6.95%

Unser Isonitrosomenthon war also identisch mit der Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure von Baeyer[1]), der Oxymenthylsäure von Arth[2]), die Heinrich Mehrländer[3]) durch Oxydation des Menthols mit Chromsäure erhalten und näher studiert hatte, und der Baeyer folgende Struktur gab.



Um jedoch ganz sicher zu sein, kochten wir 20 gr. Rohprodukt mit der 5 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad während 20 Min. Die Lösung wurde ausgeäthert und bei 11 mm. Druck ging ein Oel vom

Sdp. 186°—187°

über, das eine gelbliche Farbe hatte. Daraus wurde das Semicarbazon dargestellt, das leicht aus Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser zu erhalten war. Es bildet kurze wohlausgebildete Kristalle vom

Smp. 152°

und der Zusammensetzung $C_{11}H_{21}N_3O_3$ Baeyer[4]) gibt ebenfalls einen Schmelzpunkt von 152° an. Somit war eindeutig bewiesen, dass die von uns dargestellte Säure identisch ist, mit der von Baeyer, Arth und Heinrich Mehrländer gefundenen Säure.

---

[1]) B. 27. II. 1912 1892.

[2]) Ann. chim. phys. 1886 VII. 433.

[3]) Leipz. Inauguraldiss.: Beiträge zur Kenntnis des Menthols.

[4]) B. 29. I. 27. 1894.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Reduktion von Pulegon zu Menthon mit Nickel und Wasserstoff.
2. Reduktion von Piperiton zu Menthon mit Nickel und Wasserstoff.
3. Darstellung von Oxymethylenmenthon mit Natriumamid und genaue Ausarbeitung des Verfahrens.
4. Darstellung des Semicarbazons von Oxymethylenmenthon.
5. Die Oxydation von Oxymethylenmenthon mit Chromsäure ergab keine fassbaren Produkte.
6. Bei der Ozonisation erhielten wir die a-Isopropyl-n-adipinsäure.
7. Die Oxydationen mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Benzoylsuperoxyd und mit Mercuriacetat verliefen resultatlos.
8. Reduktion von Oxymethylenmenthon zu Menthylcarbinol mit Nickel und Wasserstoff.
9. Die Nebenprodukte bei der Darstellung des Menthylcarbinols sind Menthylenmenthon und Menthylcarbinol.
10. Derivate des Menthylcarbinols:
    Acetyl — Ester
    Formyl — Ester
    Bromwasserstoffsäure — Ester
    Versuch zur Darstellung des Jodides
    Versuch zur Darstellung des Chlorwasserstoff — Esters
    Benzoyl — Ester
    p-Nitrobenzoyl-Ester.

11. Darstellung des Dimenthylaethans aus Menthylcarbinol und aus Methylenmenthon. Zwei isomere Formen.
12. Darstellung des Methylenmenthons aus Menthylcarbinol durch Wasserabspaltung mit 75% Schwefelsäure.
13. Versuch zur Darstellung des Semicarbazons.
14. Durch Oxydation von Methylenmenthon mit Chromsäure erhielt ich einen ungesättigten Ketoaldelyd. Derivate davon:
    Semicarbazon
    Oxim
    Versuch zur Darstellung des Phenylhydrazons.
15. Versuch zur Darstellung des Di-(methylenmenthon)-hydroxylamins.
16. Die Oxydation von Methylenmenthon mit Kaliumpermanganat ergab keine fassbaren Produkte.
17. Der Versuch zur Darstellung des Isonitrosomenthons von Menthon mit Natriumamid und Isoamylnitrit führte zur Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure.

Vita.

Ich, August Gubler, bin geboren am 1. August 1900 in Grenchen (Kt. Solothurn) als Sohn des Oswald Gubler, Uhrmacher, von Grenchen und dessen Gattin Marie geb. Güggi.

In Grenchen besuchte ich die Primarschule und die dortige Bezirksschule. Im Frühling 1916 bestand ich die Aufnahmeprüfung an der Kantonsschule in Solothurn und wurde dort in die 4. Klasse der Realschule eingeteilt. In dieser Schule bestand ich im Herbst 1919 die Maturitätsprüfung.

Alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Vorerst arbeitete ich in der anorg. Abteilung unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand das erste Vorexamen im Juli 1921. Hierauf trat ich in die, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe stehende, organische Abteilung ein. Nach abgelegtem 2. Vorexamen im Juli 1922 begann ich im September 1922 auf Anregung und unter Anweisung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe den experimentellen Teil der vorliegenden Dissertation, die ich im März 1924 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren:

Fichter, Hagenbach, Rupe, Mohrmann, Schmidt, Preiswerk, Bernoulli, Ruggli, Reinhard, Faust.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern zu danken, insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine vielfachen Belehrungen und freundlichen Ratschläge, meinen verbindlichsten und bleibenden Dank aussprechen.